

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO. 4297.

ARTICLES PRINCIPAUX

recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES APPLIQUEES

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

M. Elie MICHEL

pour obtenir

le grade de Docteur ès sciences appliquées

Soutenue le 27 mai 1970 sous le titre :

SYNTHESE, COMPORTEMENT ET PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DE COMPOSES ALLENIQUES

devant la Commission d'examen :

MM. H. NORMANT

Président

J. E. DUBOIS

G. EMSCHWILLER

J. RIGAUDY

} Examineurs



N° 33. — Synthèse et étude, par résonance magnétique nucléaire, de bromures, acétates et alcools α -alléniques,

par Nicole LUMBROSO-BADER **, Élie MICHEL * et Clément TROYANOWSKY *.

[* E.P.C.I., Laboratoire de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.]

[** Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Chimie générale I, Moulin de la Housse, Reims.]

(Manuscrit reçu le 16.8.66.)

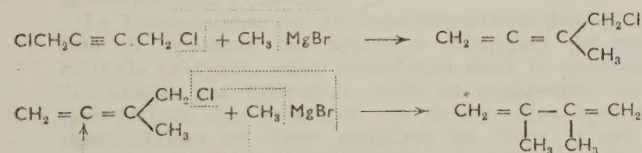
L'action d'un organo-magnésien en défaut sur le dibromo-1,4 butyne-2 fournit un mélange de bromures acétyléniques et α -alléniques, dans lequel l'allénique prédomine quand le substituant (méthyle excepté) est aliphatique. Ces bromures permettent d'accéder à des esters et alcools α -alléniques sans changement de structure. Tous les composés alléniques ont été étudiés par RMN.

I. — Synthèse des composés alléniques.

Le nombre des composés alléniques connus est relativement restreint, car il n'existe que peu de méthodes générales de synthèse. Les réactions d'élimination en α d'une double liaison sont en général brutales, et n'ont trouvé que peu d'applications. L'addition en 1-4 sur un ényne conjugué est une méthode plus satisfaisante (1, 2). Les réactions de double décomposition du bromure de propargyle, du bromure de propargyl-magnésium et de leurs dérivés ont permis (3, 4, 5) d'obtenir d'assez nombreux carbures alléniques et quelques dérivés fonctionnels. Enfin, l'addition de carbènes insaturés à des oléfines, ou l'addition de carbènes à des oléfines, suivie d'une réduction par un organolithien (6, 7, 8), ont permis d'obtenir divers hydrocarbures alléniques.

L'un de nous avait montré, il y a une dizaine d'années (9), que l'obtention de butadiène-1,3, dans la réaction du zinc sur le dibromo-1,4 butyne-2 (DBB) en solution alcoolique, impliquait le passage par un intermédiaire allénique. Depuis, plusieurs travaux ont confirmé l'existence de l'intermédiaire allénique dans le passage d'un acétylénique à un diène conjugué (1, 2), ce passage se faisant par l'entremise de deux transpositions 1-3 successives.

Le DBB se prête bien à une mise en réaction par étapes successives, et peut fournir un composé allénique α -bromé dans une première étape. On trouve mention, dans la littérature, de réactions entre le dichloro-1,4 butyne-2 et un magnésien (10), conduisant à un mélange de composés acétylénique et diénique conjugué. La formation de ce dernier corps est due à une double transposition, la première ayant donné naissance à un allénique selon le schéma ci-dessous



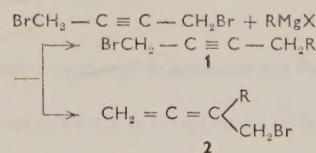
On a également signalé la réaction entre le DBB et le bromure d'éthyl-magnésium (11), qui conduit à l'octyne-4 par une réaction normale.

Ces deux réactions ont fait appel au mode opératoire usuel, dans lequel on ajoute le dihalogéno-butyne à une solution d'organo-magnésien. Ce dernier, toujours présent en excès, réagit donc sur les deux halogènes, que la réaction se fasse ou non avec transposition. Nous avons déjà montré (12) que l'on peut isoler l'intermédiaire allénique quand on introduit un défaut d'organo-magnésien dans une solution de DBB. Ceci établit d'ailleurs que le bromure allénique intermédiaire est moins réactif que le DBB.

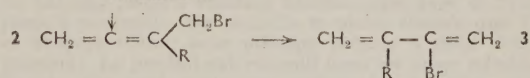
S'il n'en était pas ainsi, on n'isolait pas un dérivé halogéné, mais le carbure provenant de deux réactions successives. L'expérience a montré que le carbure ne se forme qu'en petites quantités, et cette réaction semble fournir une méthode générale d'accès à des composés alléniques bisubstitués sur le même carbone, dans la mesure où elle se fait avec transposition.

La conservation de la structure initiale ou la transposition conduisant à un bromure α -allénique dépendent de la nature du radical R : la plupart des radicaux aliphatique linéaires (éthyl-, n-butyl-, n-octyl-), ramifiés (i-propyl, i-butyl-) ou arylaliphatiques (benzyl-) fournissent des mélanges de bromures acétyléniques et alléniques dans lesquels le composé allénique est très largement prépondérant. En revanche, avec les radicaux méthyle et phényle on aboutit à des composés à peu près exclusivement acétyléniques.

En fait, la réaction entre le DBB et un magnésien fournit toujours un mélange qui renferme, outre les bromures acétylénique et allénique, le carbure qui provient d'une double réaction et une certaine quantité de diène conjugué bromé. Les bromures acétylénique et allénique sont les produits primaires, formés selon



et ils constituent en général l'essentiel du mélange final. Le bromure diénique conjugué 3 est dû à une transposition 1-3 d'origine thermique subie par le composé allénique



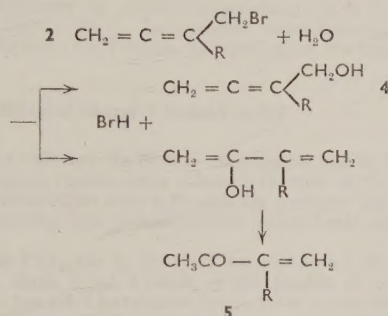
Cette transposition thermique est parfois sensible dès la température du laboratoire. Ceci, joint au fait que les bromures isomères (acétylénique, allénique, diénique conjugué) ont des points d'ébullition voisins, rend les fractionnements difficiles. Les distillations doivent être conduites assez rapidement, ce qui nuit à leur qualité et, néanmoins, entraîne parfois des pertes importantes de produit. La chromatographie n'est pas mieux utilisable : on n'arrive pas à fractionner la mélange des bromures par chromatographie sur colonne, et la chromatographie en phase gazeuse entraîne toujours une altération importante, due, nous l'avons indiqué antérieurement (13), à un effet thermique et aussi à une action catalytique des supports.

Tous les bromures alléniques ont cependant pu être isolés par distillation, à l'exception du bromo-1 *n*-octyl-2 butadiène-2,3, trop peu volatil, et du bromo-1 benzyl-2 butadiène-2,3, dont le chauffage provoque toujours une isomérisation très importante en diène conjugué. Il a donc fallu, pour ce dernier corps, convertir le bromure brut en l'alcool correspondant, que l'on sait purifier, et repasser de ce dernier au bromure par action du tribromure de phosphore. Les autres bromures, après distillation, sont traités par l'anhydride maléique. Cette méthode est la seule qui conduit à des produits exempts de diènes conjugués.

Acétates et alcools α -alléniques.

Les acétates sont obtenus par action du mélange acétate de sodium-acide acétique sur les bromures. Que les bromures soient alléniques ou acétyléniques, l'acétylation se fait sans changement de structure.

Pour les alcools, deux méthodes ont été utilisées. La première est une hydrolyse en milieu hydroacétonique, en présence de carbonate de calcium (destiné à absorber le BrH libéré). La réaction se fait avec une transposition partielle, selon les deux schémas possibles



Il se forme donc un mélange d'alcool allénique et de cétone éthylénique. Mais l'isomérisation thermique du bromure allénique est plus rapide que son hydrolyse, et cette réaction donne de très mauvais rendements.

Il y a donc fallu, pour obtenir les alcools α -alléniques en quantités appréciables, saponifier les acétates selon une méthode peu différente de celle déjà décrite par TRAYNARD (2). Après saponification, on ne trouve pas de cétone éthylénique en quantité notable, ce qui montre que les alcools alléniques subissent moins facilement la transposition thermique que les bromures correspondants. Cependant, quelques semaines après leur préparation, on observe l'apparition et le développement progressif, sur les spectres infrarouges de ces alcools, d'une bande de carbonyle vers 1710 cm^{-1} .

La transposition 1-3 est donc importante dans la réaction de synthèse des bromures alléniques (le radical méthyle excepté), assez importante dans la préparation des alcools par hydrolyse, nulle ou négligeable lors de l'acétylation des bromures. La transposition spontanée (isomérisation en diène conjugué ou, dans le cas des alcools, en cétone éthylénique) est marquée avec les bromures, beaucoup moins avec les alcools et négligeable avec les acétates.

Contrôle de la pureté des produits.

Nous avons vu que la chromatographie en phase gazeuse est inutilisable dans le cas des bromures, et n'offre pas toutes les garanties de sûreté dans celui des acétates et des alcools. La spectrométrie infrarouge montre aisément la présence de composés alléniques (bandes à 1950 et 855 cm^{-1}), celle des diènes conjugués (bande à 1585 cm^{-1} ,

et, pour les diènes conjugués bromés, doublet à 890-910 cm^{-1}), mais elle renseigne mal sur la présence des isomères acétyléniques, le doublet acétylénique vers 2200-2250 cm^{-1} étant le plus souvent de très faible intensité. La présence de composés acétyléniques a donc été mise en évidence par spectrométrie Raman. Les techniques classiques d'excitation ne sont pas utilisables pour ces produits, dont beaucoup sont photosensibles et subissent, lors de l'irradiation par un arc au mercure, une isomérisation parfois explosive. En revanche, on obtient des spectres Raman très satisfaisants en utilisant des lasers comme sources excitatrices : nous avons, selon les cas, utilisé la raie à 6328 Å du laser à hélium-néon (14) ou la raie à 4880 Å du laser à argon ionisé (15). Le détail de ces spectres sera publié ultérieurement.

Nous verrons plus loin que les spectres de RMN permettent également un excellent contrôle, qualitatif et quantitatif.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le dibromo-1,4 butyne-2 est préparé par action du tribromure de phosphore sur une solution de butyne-2 diol-1,4 dans l'éther anhydre. Il s'altère peu à peu et doit être fraîchement redistillé avant emploi.

Action d'un organo-magnésien sur le dibromo-1,4 butyne-2.

Les organo-magnésiens sont préparés à une concentration approximativement 1 M par action du bromure approprié sur un excès de magnésium en copeaux, activé par addition d'une petite quantité de chlorure mercurique. La solution magnésienne est filtrée rapidement sur laine de verre, et introduite goutte-à-goutte, en agitant énergiquement, dans une solution étherée de DBB environ 2 M. La réaction est en général fortement exothermique. Selon les cas, on maintient la température à 0-5 °C ou la laisse monter jusqu'au reflux de l'éther. L'addition terminée, on poursuit l'agitation environ 1 h, puis laisse en contact une nuit à la température du laboratoire. Le mélange de réaction est hydrolysé par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. La phase organique, décantée, est extraite trois fois par de l'eau distillée, séchée et évaporée à température ambiante. Le résidu d'évaporation est ensuite distillé.

Traitement du mélange de bromures par l'anhydride maléique,

On abandonne 48 h, à la température du laboratoire, un mélange de :

- bromures bruts : environ 0,025 mole,
- anhydride maléique : environ 0,01 mole,
- acétone : environ 10 cm^3 .

On ajoute ensuite 20 cm^3 d'éther, lave avec une solution à 10 % de CO_2Na_2 jusqu'à réaction alcaline puis avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité. On recueille la phase étherée que l'on sèche, et évapore l'éther sous pression réduite d'azote (0,5-1 mm de mercure). Le produit est recueilli dans un piège refroidi à l'azote liquide. On peut également redissoudre le résidu dans l'éther anhydre et le filtrer sur une colonne d'alumine, après quoi l'éther est évaporé sous pression réduite.

Bromo-1 pentyne-2.

Par action du bromure de méthyl-magnésium sur le DBB, à 0-5 °C, Rdt = 38 %. On n'obtient que des traces de composé allénique.

Bromo-1 éthyl-2 butadiène-2,3.

Par action du bromure d'éthyl-magnésium sur le DBB, à 0-5 °C, Rdt = 55 %. Le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1,3 isomère est éliminé par traitement à l'anhydride maléique.

Bromo-1 n-butyl-2 butadiène-2,3.

Par action du bromure de *n*-butyl-magnésium sur le DBB, au reflux de l'éther, Rdt = 80 %. Le bromo-2 *n*-butyl-3 butadiène-1,3 isomère est éliminé par traitement à l'anhydride maléique. Le spectre Raman indique la présence (doublet à 2 200-2 250 cm^{-1}) de faibles quantités d'isomère acétylénique (bromo-1 octyne-2).

Bromo-1 isopropyl-2 butadiène-2,3.

Par action du bromure d'isopropyl-magnésium sur le DBB, à 0-5 °C, Rdt = 12 %. La faiblesse du rendement est probablement due à l'encombrement stérique, qui apparaît sur un modèle moléculaire compact. L'allénique est séparé du diène conjugué isomère par distillation dans une microcolonne à bande tournante.

Bromo-1 isobutyl-2 butadiène-2,3.

Par action du bromure d'isobutyl-magnésium sur le DBB, au reflux de l'éther, Rdt = 48 %. Le bromo-2 isobutyl-3 butadiène-1,3 isomère est éliminé par traitement à l'anhydride maléique.

Bromo-1 n-octyl-2 butadiène-2,3.

Par action du bromure de *n*-octyl-magnésium sur le DBB, au reflux de l'éther, Rdt = 60 %. Le produit, essentiellement allénique, n'est pas distillé. On l'utilise tel quel pour les opérations ultérieures.

Bromo-1 benzyl-2 butadiène-2,3.

1) Par action du chlorure de benzyl-magnésium sur le DBB, à 0-5 °C. Une distillation rapide, sans colonne, fournit 65 % de produit brut. Une redistillation sous 0,02 mm de mercure (en atmosphère d'azote) entraîne une isomérisation importante en diène conjugué.

2) Par action de PBr_3 sur le benzyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

A une solution, dans 5 ml d'éther, d'une goutte de pyridine sèche et de 2,1 g de benzyl-2 butadiène-2,3 ol-1, on ajoute goutte à goutte 1,83 g de tribromure de phosphore. Après que la réaction tumultueuse s'est ralentie, on porte 30 mn au reflux, puis lave trois fois par de l'eau distillée. La solution étherée est ensuite séchée, évaporée sous pression réduite, et le résidu est distillé sans colonne sous 0,8 mm de mercure, en atmosphère d'azote. Le spectre IR du produit ainsi obtenu ne présente qu'une très faible bande de diène conjugué.

Bromo-1 phényl-4 butyne-2.

Par action du bromure de phényl-magnésium sur le DBB, à 0-5 °C. Les rendements sont très faibles, et l'on obtient un mélange

à peu près exempt d'allénique et dont le spectre indique surtout la présence d'un composé acétylénique. Il n'a jamais été possible d'isoler un produit pur de ce mélange. Il est vraisemblable que l'allénique formé initialement se transpose aisément en diène conjugué, et que ce dernier polymérise.

Dérivés acétoxylés et alcools.

Première méthode: Hydrolyse des bromures en milieu hydroacétonique.

On maintient au reflux, pendant 48 à 60 h, un mélange de :

- bromure allénique ou acétylénique : 0,1 mole,
- acétone : 30 ml,
- eau : 25 ml,
- carbonate de calcium pulvérulent : 10 g.

La solution est ensuite filtrée, et l'acétone chassée au bain-marie sous pression réduite. Le résidu aqueux est extrait par de l'éther, qui est chassé sous pression réduite. Le produit brut, redissous dans l'éther, est chromatographié sur colonne d'alumine (force 1), l'élution étant faite par l'éther puis le mélange éther-méthanol (9/1 en volumes). Le mélange d'alcool allénique et de cétone éthylénique est débarrassé de la cétone éthylénique par traitement au réactif T de GIRARD.

On a ainsi préparé les *n*-butyl-2 et benzyl-2 butadiène-2,3 ol-1, avec des rendements de l'ordre de 3 %. La chromatographie sépare l'alcool du bromure diénique conjugué, formé par isomérisation du bromure de départ. La pureté des alcools a été contrôlée par RMN.

Deuxième méthode: Acétylation des bromures et saponification des acétates.

Les acétates et alcools sont en général purifiés par distillation. Dans certains cas, il a été nécessaire de purifier les alcools par chromatographie sur alumine.

Acétylation des bromures.

On maintient au reflux, pendant 2 h, un mélange de :

- bromure acétylénique ou allénique : 0,05 mole;
- acétate de sodium fondu : 9 g;
- acide acétique : 45 ml.

Le mélange de réaction est ensuite versé dans l'eau, neutralisé au bicarbonate de sodium, extrait à l'éther. Les extraits éthers sont séchés et évaporés sous pression réduite, et le résidu est distillé.

Saponification des acétates.

On reflux pendant 1 à 2 h un mélange de 0,06 mole d'acétate et de 100 ml de soude 2 N (en solution dans un mélange eau-méthanol 1 : 4 en volumes). La solution refroidie est extraite par de l'éther, l'extract étheré séché et évaporé sous pression réduite, puis on distille le résidu.

TABLEAU I
Constantes physiques des dérivés bromés.

	Eb	$n_D^{25,0}$	d_4^{24-25}	$RM_{calc.}$	$RM_{trouvée}$
$\text{BrCH}_2\text{C} \equiv \text{CC}_2\text{H}_5$	$Eb_{15} = 42^\circ$	1,496 8	1,36 ₁	30,9	31,7
$\text{BrCH}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$	$Eb_{16} = 38-40^\circ$	1,505 8	1,27 ₀	36,7	37,6
$\text{BrCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) = \text{C} = \text{CH}_2$	$Eb_{0,8} = 37-40^\circ$	1,510 2	1,30 ₃	46,0	43,4
$\text{BrCH}_2\text{C}(n\text{-C}_4\text{H}_9) = \text{C} = \text{CH}_2$	$Eb_{15} = 42-44^\circ$	1,499 3	1,23 ₅	41,3	41,4
$\text{BrCH}_2\text{C}(i\text{-C}_3\text{H}_7) = \text{C} = \text{CH}_2$		1,498 0	1,23 ₅	46,0	45,0
$\text{BrCH}_2\text{C}(i\text{-C}_4\text{H}_9) = \text{C} = \text{CH}_2$		1,578 7	1,32	56,5	53,6
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$					

Acétoxy-1-pentyne-2.

Par acétylation de 9 g de Bromo-1 pentyne-2. Rdt = 67 %.

Acétoxy-1 éthyl-2 butadiène-2,3.

Par acétylation de 16 g de bromo-1 éthyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 53 %.

Acétoxy-1 n-butyl-2 butadiène-2,3.

Par acétylation de 19 g de bromo-1 n-butyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 85 %.

Acétoxy-1 isopropyl-2 butadiène-2,3.

Par acétylation de 11 g de bromo-1 isopropyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 64 %.

Acétoxy-1 isobutyl-2 butadiène-2,3.

Par acétylation de 19 g de bromo-1 isobutyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 89 %.

Acétoxy-1 n-octyl-2 butadiène-2,3.

Par acétylation de 38 g de bromo-1 n-octyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 91 %.

Acétoxy-1 benzyl-2 butadiène-2,3.

1) Par acétylation de 22,3 g de bromo-1 benzyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 83 %. Ce produit n'a pu être purifié par distillation, mais a pu être utilisé tel quel pour la préparation de l'alcool correspondant.

2) Par acétylation du benzyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

A une solution de 2,98 g de benzyl-butadiénol dans un mélange éther-pyridine (15 + 5 ml), on ajoute goutte à goutte, en agitant énergiquement, 3,9 ml de chlorure d'acétyle. La réaction, vive, porte le mélange à l'ébullition. Après addition, on maintient le reflux pendant 30 mn, laisse refroidir, lave par de l'eau, puis par une solution de bicarbonate de sodium, puis de nouveau par de l'eau. La phase étherée, séchée, est évaporée sous pression réduite, et le résidu est distillé rapidement sous pression réduite en atmosphère d'azote.

Pentyne-2 ol-1.

Par saponification de 8 g d'acétoxy-1 pentyne-2, Rdt = 38 %.

Éthyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

Par saponification de 18 g d'acétoxy-1 éthyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 56 %.

n-Butyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

Par saponification de 13 g d'acétoxy-1 n-butyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 45 %.

TABLEAU II

Constantes physiques des acétates.

	Eb	$n_D^{25,0}$	d_4^{24-25}	RM _{calc.}	RM _{trouvée}
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5 \dots\dots$	Eb ₁₇ = 71°	1,436 0	0,96 ₀	34,1	34,3
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$	Eb ₂₄ = 65-67°	1,451 2	0,95 ₀	40,0	39,1
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$	Eb _{0,8} = 54°	1,465 0	1,0 ₂	49,3	46,3
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(n\text{-C}_4\text{H}_9)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$	Eb ₁₄ = 70°	1,451 0	0,93 ₅	44,6	44,0
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(i\text{-C}_3\text{H}_7)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$		1,453 2	0,94 ₅	49,3	48,0
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(i\text{-C}_4\text{H}_9)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$		1,522 5	1,0 ₂	59,8	59,9
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots$					

TABLEAU III

Constantes physiques des alcools.

	Eb	$n_D^{25,0}$	d_4^{22-25}	RM _{calc.}	RM _{trouvée}
$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5 \dots\dots\dots$	Eb ₁₄ = 59-60°	1,452 3	0,94 ₂	24,7	24,8
$\text{HOCH}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb ₁₅ = 61,5°	1,473 0	0,89 ₀	30,6	30,9
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb _{1,5} = 64°	1,467 0	0,89 ₁	39,9	39,2
$\text{HOCH}_2\text{C}(n\text{C}_4\text{H}_9)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb ₁₅ = 62°	1,466 9 (1,468 4)	0,87 ₀	35,2	35,4
$\text{HOCH}_2\text{C}(i\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb ₁₅ = 77-78°	1,465 9	0,88 ₇	39,9	39,3
$\text{HOCH}_2\text{C}(i\text{C}_4\text{H}_9)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb _{0,6} = 92°	1,469 2	0,88 ₉	58,5	57,0
$\text{HOCH}_2\text{C}(n\text{C}_8\text{H}_{17})=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$	Eb _{0,3} = 60°	1,557 5	1,05 ₄	50,3	50,4
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}=\text{CH}_2 \dots\dots\dots$					

iso-Propyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

Par saponification de 7,4 g d'acétoxy-1 iso-propyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 70 %.

iso-Butyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

Par saponification de 10 g d'acétoxy-1 isobutyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 60 %.

n-Octyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

Par saponification de 38 g d'acétoxy-1 n-octyl-2 butadiène-2,3, Rdt = 46 % en produit brut. On purifie par chromatographie sur alumine (force 1) : élution par l'éther puis un mélange éther-méthanol (1/9 en volumes), et obtient au total 23 % de produit pur.

Benzyl-2 butadiène-2,3 ol-1.

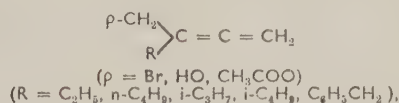
Par saponification de 13,5 g d'acétoxy-1 benzyl-2 butadiène-2,3 brut, Rdt = 56 % en alcool brut, que l'on purifie par chromatographie sur alumine (mêmes conditions que le produit précédent).

II. — Étude par résonance magnétique nucléaire.

Divers auteurs ont étudié par résonance magnétique nucléaire des systèmes alléniques. Leurs résultats, tant théoriques qu'expérimentaux, ont mis en évidence l'existence de couplages à longue distance importants, et ont parfois permis de préciser le signe des constantes de couplage (16-30).

La détermination des déplacements chimiques et des constantes de couplage de nos composés doit permettre

d'étudier le comportement d'un système allénique du type



en fonction des différents substituants ρ et R. Par ailleurs, la résonance magnétique nucléaire a fourni un contrôle très rigoureux de la pureté des produits, et nous a donné la possibilité de doser, dans les mélanges, les composés acétyléniques, alléniques et diéniques conjugués isomères, ce que la chromatographie en phase gazeuse ne permettait pas.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A 60, fonctionnant à 60 MHz et muni d'une sonde à température variable. On a utilisé la méthode de la référence interne, la position des pics étant déterminée par rapport au tétraméthylsilane et les spectres étant calibrés suivant la technique des bandes latérales.

Les composés ont été étudiés à l'état pur et en solution dans le tétrachlorure de carbone, à trois concentrations différentes. Une extrapolation linéaire permet ainsi d'obtenir les déplacements chimiques correspondant à la dilution infinie. Ces déplacements sont exprimés en cycles/sec et en ppm (chiffres entre parenthèses dans le tableau). La méthode utilisée donne une précision de 0,2 cps sur la détermination des déplacements chimiques. Les constantes de couplage sont déterminées à 0,1 cps près.

Résultats et discussion.

Nous donnerons comme exemple de spectre celui (fig. 1) de

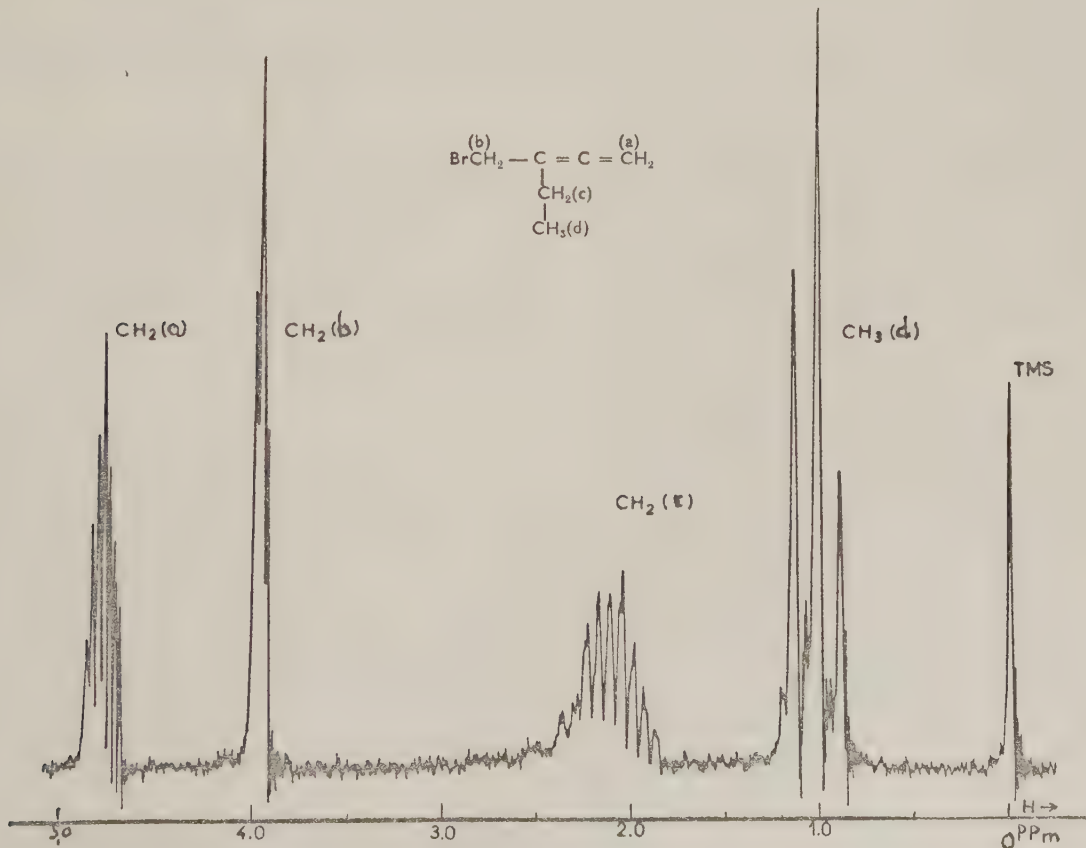
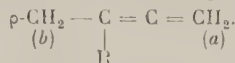


Fig. 1. — Spectre

TABLEAU IV

Déplacements chimiques et constantes de couplage des composés.



R	ρ	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	δ_e	δ_g	J_{ab}	J_{ac}	J_{cd}	J_{de}
$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (c) (d)	Br	286,6 (4,77)	236,0 (3,93)	128,2 (2,14)	63,8 (1,06)			1,7	3,5	7,3	
	OH	283,8 (4,73)	237,8 (3,96)	120,8 (2,01)	62,0 (1,03)			2,4	3,5	7,3	
	OCOCH ₃ (g)	286,0 (4,76)	268,2 (4,47)	(*)	62,2 (1,04)		119,2 (1,98)	2,4	3,4	7,3	
	Br	285,7 (4,76)	229,8 (3,83)	207,3 (3,45)	430,5 (7,17)			1,6	2,6		
$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ (c) (d)	OH	279,9 (4,66)	231,9 (3,86)	196,8 (3,28)	426,5 (7,11)			2,6	2,6		
	OCOCH ₃ (g)	282,5 (4,71)	264,5 (4,41)	198,2 (3,30)	428,5 (7,14)		115,6 (1,93)	2,4	2,6		
	Br	286,2 (4,77)	235,4 (3,92)	127,6 (2,12)				1,6 _s	3,3		
	OH	283,0 (4,71)	236,8 (3,94)	118,5 (1,97)				2,4	3,1 _s		
$\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$ (c)	OCOCH ₃ (g)	285,0 (4,75)	267,4 (4,45)	(*)			120,6 (2,01)	2,4	3,1 _s		
	Br	288,8 (4,81)	239,4 (3,99)		65,0 (1,08)			1,7	2,7 _s	6,7 _s	
	OH	286,5 (4,77)	241,1 (4,02)		63,4 (1,06)			2,5 _s	2,5 _s	6,6 _s	
	OCOCH ₃ (g)	287,0 (4,78)	270,4 (4,50)		63,8 (1,06)		120,1 (2,0)	2,4	2,5	6,6 _s	
$-\text{CH} - (\text{CH}_3)_2$ (c) (d)	Br	285,4 (4,75)	234,6 (3,91)	119,3 (1,99)		57,0 (9,50)		1,5 _s	2,8 _s		6,1
	OH	283,4 (4,72)	236,2 (3,94)	111,9 (1,86)		55,7 (9,28)		2,7	2,7		6,0
	OCOCH ₃ (g)	283,0 (4,71)	265,3 (4,42)	111,7 (1,86)		55,8 (9,93)	119,5 (1,99)	2,5 _s	2,5 _s		6,2

(*) δ_c n'a pu être déterminé avec précision, la raie centrale du pic des protons *c* étant masquée par le pic des protons *g*.
Les déplacements chimiques et constantes de couplage sont exprimés en cps. Entre parenthèses, valeurs en ppm.

Les protons (a) sont magnétiquement équivalents et les déplacements chimiques sont suffisamment grands, par rapport aux constantes de couplage, pour que l'on puisse utiliser une approximation du premier ordre pour interpréter ce spectre. Dans ces conditions, on s'attend, pour les protons (a), à un pic comportant 9 raies, mais les valeurs des constantes de couplage $J_{ab} = 1,7$ cps et $J_{ac} = 3,5$ cps entraînent la coalescence de certaines raies. En fait, on a seulement 7 raies, dont les intensités relatives sont respectivement proportionnelles aux nombres 1,2,3,4,3,2,1.

Le couplage des protons (a) et (b) conduit à un triplet pour les protons (b).

Quant aux protons (c), ils devraient donner un pic composé de 12 raies par suite du couplage avec les protons (a) et (d). Ici encore, par suite des valeurs des constantes de couplage, on observe seulement 9 raies, la coalescence de certaines des raies étant confirmée par les rapports d'intensités.

Nous avons confirmé les attributions proposées en utilisant la technique de la double résonance (*). En effet, en irradiant les protons (a), nous avons obtenu un quadruplet, dû au méthyle, pour les protons (c), et un pic unique pour les protons (b); de même, l'irradiation des protons (b) a donné un triplet pour les protons (a) [dû au couplage avec les protons (c)].

Nous avons également enregistré le spectre d'un mélange

du composé (2) et de son isomère diénique conjugué (3). Dans le cas du diène conjugué, on observe un léger déplacement du triplet du méthyle vers les champs faibles, et l'apparition de quatre pics correspondant aux protons (a') et (b') des méthylènes terminaux, qui se trouvent à champ nettement plus bas que les protons (a) et (b) du composé allénique. L'intégration, soit des pics méthyle, soit des pics des protons (a) et (b) d'une part, (a') et (b') d'autre part, permet un dosage précis des deux formes en présence.

Nous ne détaillerons pas l'analyse des spectres des autres composés. Certaines modifications sont apportées par le changement des substituants ρ et R. En particulier, la multiplicité du pic correspondant au proton (a) et les intensités de ses raies dépendent des valeurs relatives des constantes de couplage J_{ab} et J_{ac} .

Le tableau IV rassemble les résultats des déterminations des déplacements chimiques et des constantes de couplage des composés étudiés.

En ce qui concerne les déplacements chimiques, on note que le champ de résonance des protons (a) est pratiquement constant, et par conséquent indépendant des substituants ρ et R. Pour les dérivés hydroxylés et acétylés, la différence des effets inductifs des substituants OH et OCOCH₃ se manifeste, comme on pouvait s'y attendre, de façon très sensible sur le déplacement chimique des protons (b) (qui diffèrent d'environ 0,5 ppm). En revanche, elle n'agit pratiquement pas sur les déplacements chimiques des protons (c).

Étant donnés les déplacements chimiques déterminés en séries aliphatique et vinylique pour les protons des groupes CH₂Br et CH₂OH, on s'attendrait à un déplacement

(*) Nous tenons à remercier le Dr MELERA, de la Société Varian à Zurich, qui a bien voulu effectuer ces mesures en double résonance sur un appareil du type IIA 100.

chimique des protons (*b*) légèrement plus faible pour les dérivés bromés que pour les dérivés hydroxylés (31, 32).

En fait on observe, pour ces protons, pratiquement la même valeur du champ de résonance dans les deux types de composés, alors que les protons (*c*) résonent à champ systématiquement plus bas dans le cas des dérivés bromés. Il se peut, dans le cas de nos composés, que les déplacements chimiques des protons (*b*) et (*c*) traduisent une contribution due à l'anisotropie de l'halogène (33). Une étude ultérieure portant sur un nombre plus grand de composés, diversément substitués en position 1, permettra de préciser le rôle de l'effet inductif et éventuellement de l'anisotropie magnétique du substituant ρ sur les déplacements chimiques des protons (*b*) et (*c*).

La détermination des constantes de couplage montre que $^5J_{ac}$ est caractéristique du substituant R et indépendant de ρ (*). Au contraire, $^5J_{ab}$ est indépendant de R et ne dépend que de ρ . Ces paramètres pourront donc être utilisés dans l'étude d'autres composés alléniques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. BERTRAND, *Thèse*, Marseille, 1960.
- (2) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.
- (3) Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim.*, 1951, p. 16.
- (4) M. GAUDEMAR, *Thèse*, Paris, 1956.
- (5) J. H. WOTIZ, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1639; 1951, **73**, 693, 1971, 5503.
- (6) H. D. HARTZLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 4990.
- (7) H. D. HARTZLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 2024.
- (8) W. KIRMSE, H. M. FREY, P. P. GASPAR et G. S. HAMMOND, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1964, **1**, 62-64, 69, 74-74.
- (9) C. TROYANOWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 618.
- (10) R. Y. LEVINA, Y. S. SHABAROV et U. R. SKAVARCHENKO, *Z. Obshch. Khim.*, 1950, **20**, 294.
- (11) A. W. JOHNSON, *J. chem. Soc.*, 1946, 1009.
- (12) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 3048.
- (13) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 1434.
- (14) D. COSSART, G. TAIEB, C. TROYANOWSKY, R. CAGNARD et J. L. OTTO, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 1127.
- (15) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, 1705.
- (16) E. B. WHIPPLE, H. H. GOLDSTEIN et W. E. STEWART, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 4761.
- (17) E. B. WHIPPLE, H. H. GOLDSTEIN, et L. MANDELL, *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 1109.
- (18) M. KARPLUS, *J. chem. Phys.*, 1960, **33**, 1842.
- (19) M. KARPLUS, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 4431.
- (20) S. L. MANATT et D. D. ELLEMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1579.
- (21) E. I. SNYDER et J. D. ROBERTS, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1582.
- (22) R. K. KULLNIG et F. C. NACHOD, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1361.
- (23) E. VINCENT, L. PUJOL et J. METZGER, *Ann. Fac. Sci.*, Marseille, 1964, **35**, 3.
- (24) R. C. FERGUSON, *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 1594.
- (25) J. H. VAN BOOM, P. P. MONTIJN et L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 31.
- (26) E. L. ALLRED, D. M. GRANT et W. GOODLETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 673.
- (27) M. BERTRAND, et M. SANTELLI, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **262**, 1601.
- (28) M. L. MARTIN, R. MANTIONE et G. J. MARTIN, *Tetrahedron Letters*, 1965, **36**, 3195.
- (29) D. K. KOSTER et A. DANTI, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 486.
- (30) M. P. SIMONIN et G. POURCELOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, 1279.
- (31) J. R. CAVANAUGH et B. P. DAILEY, *J. chem. Phys.*, 1964, **34**, 1099.
- (32) G. V. D. TIERS, Characteristic NMR Shielding values for H in organic structures, table 2, pp. 11-12, Minnesota Mining et Manuf. Co, 1958.
- (33) H. SPIESECKE et W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.*, 1961, **35**, 722.

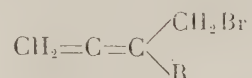
(*) On note un parfait accord entre notre détermination de $^5J_{ac}$ dans les composés alléniques substitués par un radical éthyle (3,5 cps), et celle de KOSTER et DANTI (29) déterminée sur le pentadiène-1-2 $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses simples de composés α - et γ -alléniques.*

Note (*) de MM. ÉLIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWSKY, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3 fournit, par des substitutions nucléophiles, divers composés α - et γ -alléniques nouveaux : amines, sels d'ammonium, éthers, thioéthers, composés à méthylène actif. Ces réactions respectent en général la structure allénique initiale.

Nous avons, dans des publications antérieures [(¹), (²)], décrit une méthode de préparation de bromo-1 alcoyl-2 butadiènes-2.3, de formule générale



et montré qu'ils s'estérifient en les acétates correspondants [(²), (³)], tandis que leur hydrolyse entraîne un certain taux de transposition 1.3, et fournit donc un mélange d'alcool allénique et de cétone α -éthylénique.

Le présent travail nous a permis de préparer à partir du bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3 (ou B. E. B.), un certain nombre de composés alléniques encore inconnus : amines, sels d'ammonium quaternaires, éthers et thioéthers, dérivés à méthylène actif. Les méthodes utilisées sont applicables — des essais témoins l'ont confirmé — à tous les bromures α -alléniques précédemment décrits [(¹), (²)]. Il semble que seules aient été déjà préparées quelques amines et diamines tertiaires α -alléniques (⁴), à partir d'énynes- α , et quelques cétones γ -alléniques (⁵), à partir d'acétals γ -alléniques. L'emploi de bromures α -alléniques fournit, en une ou deux étapes, de nombreux dérivés α - ou γ -substitués (voir tableau I) dont beaucoup permettent des synthèses ultérieures.

ACTION DE L'AMMONIAC. — On obtient l'amine primaire (I) par introduction lente de B. E. B. (à température ambiante, sous courant d'ammoniac gazeux) dans du méthanol saturé d'ammoniac.

Le passage d'un courant d'ammoniac dans une solution alcoolique de B. E. B. conduit à l'amine tertiaire (II).

ACTION DES AMINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES. — On reflue 3 à 4 h une solution (dans l'éthanol ou le dioxanne) de B. E. B. et d'un excès (3 à 4 moles pour une) d'amine. Après traitements usuels, on obtient les amines (III), (IV) et (V).

ACTION DES AMINES TERTIAIRES. — A 20°C, en solution dans l'éther anhydre, on laisse réagir, mole à mole, le B. E. B. et une amine tertiaire. Les sels d'ammonium quaternaires (VI) et (VII) cristallisent peu à peu. Leurs structures sont confirmées par leur grande solubilité dans l'eau,

leur insolubilité dans les solvants organiques et leurs spectres : ceux de R. M. N. indiquent l'absence de diènes conjugués, le spectre infrarouge de (VI) n'en montre que des traces (bande très faible à 1585 cm^{-1}). Le spectre Raman de (VII) exclut la présence de diène conjugué, et révèle, en revanche, des traces d'acétylénique, peut-être dû à l'impureté de la matière première.

TABLEAU I.

Composés $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{matrix}=\text{A}-\rho$.								
Formule.	No	Rdt (%).	É, F (°C).	$d_4^{25,0}$.	$n_D^{25,0}$.	RM		
						calc.	tr.	
A-NH ₂	(I)	8		0,861	1,469 ₈	32,4	31,4	
A ₃ -N.....	(II)	20	É _{0,6} $\simeq$ 100	0,887	1,500 ₃	86,5	86,1	
A-NH- <i>n</i> -C ₄ H ₉	(III)	49	É ₂ 57	0,833	1,461 ₃	51,0	50,4	
A-NH-C ₆ H ₅	(IV)	65	É ₁ 102	0,971	1,563 ₈	56,8	56,4	
A-N(C ₃ H ₇) ₂	(V)	83	É _{0,2} 34	0,802	1,455 ₀	60,6	61,1	
A-N ⁺  Br ⁻	(VI)	64	F 144	1,46	—	—	—	
A-N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ Br ⁻	(VII)	16	F 88	—	—	—	—	
A-OCH ₃	(VIII)	57	É ₁₀₀ 63	0,846	1,445 ₀	35,3	35,9	
A-OC ₆ H ₅	(IX)	63	É ₁ 90	0,970	1,531 ₆	55,0	55,5	
A-S-C ₆ H ₅	(X)	48	É _{0,2} 74	1,010	1,573 ₂	61,1	60,4	
A-CH ₂ COCH ₃	(XI)	22	É ₃ 63 É _{0,7} 47	0,908	1,465 ₁	43,0	42,0	
A-CH(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	(XII)	32	É _{0,4} 88	1,004	1,454 ₁	64,9	64,7	
A-CH ₂ COOCH ₃	(XIII)	—	É ₂₀ 81	0,944	1,456 ₀	44,6	44,4	
A-CH ₂ 	(XIV)	13	É _{0,3} 84	0,995	1,464 ₉	53,7	54,9	
CH ₂ =CH-CH=C ₂ H ₅ 	(XV)	42	É _{1,3} 78,5	0,903	1,492 ₈	33,4	34,4	

Certains de ces produits, peu stables, n'ont pu être obtenus dans un état de pureté analytique ou isomérique rigoureux. Les contrôles spectroscopiques (infrarouge, Raman, R.M.N.) permettent le plus souvent de préciser la nature des impuretés et leur teneurs.

La structure du nitrile (XV), produit d'une réaction anormale, est encore incertaine.

Analyses...	C %		H %		N %		S %	
	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(III).....	78,43	77,83	12,42	12,44	9,15	9,21	—	—
(V).....	79,56	79,75	12,71	13,00	7,73	7,82	—	—
(IX).....	82,76	82,63	8,05	8,31	—	—	—	—
(X).....	—	—	—	—	—	—	16,83	16,76
(XI).....	78,26	77,70	10,14	10,28	—	—	—	—

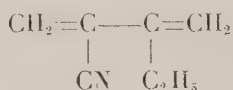
ACTION DU MÉTHANOL EN MILIEU ALCALIN. — L'éther (VIII) est obtenu par action d'une solution de soude 2 N (dans un mélange eau-méthanol 30-70) sur le B. E. B. On porte à reflux 10 mn, et extrait par l'éther la solution froide et diluée d'eau.

ACTION DU PHÉNATE DE SODIUM. — On reflux 5 h, dans un mélange eau-méthanol (30-70), les quantités théoriques de B. E. B. et de phénate de sodium. Le mélange brut, dilué d'eau, est ensuite extrait à l'éther. On obtient (IX).

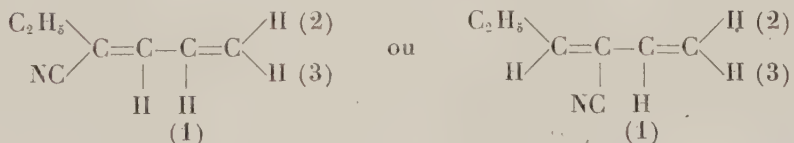
ACTION DU THIOPHÉNATE DE SODIUM. — On fait agir un léger excès de B. E. B. sur une solution (dans l'éthanol anhydre) de thiophénate de sodium. On maintient 4 h à 25°C, dilue par de l'eau et extrait le thio-éther (X) par de l'éther.

ACTION D'ESTERS A MÉTHYLÈNE ACTIF. — On agite 2 h, à 50-60°C, des quantités équimoléculaires de B. E. B. et du dérivé sodé d'un ester à méthylène actif (malonate d'éthyle, acétylacétate d'éthyle, cyanacétate d'éthyle), en solution dans l'éthanol. On filtre le bromure de sodium. Par distillation, on isole les esters (XII) et (XIV). L'ester brut obtenu avec l'acétylacétate d'éthyle a servi, tel quel, à obtenir la cétone γ -allénique (XI), par agitation (5 h à température ambiante) en présence de soude 2,5 N. Cette réaction fournit également un peu d'acide éthyl-3 hexadiène-1.2 oïque-6, identifié par son caractère acide et ses spectres infrarouge et de R. M. N.

ACTION DU CYANURE DE SODIUM. — Dans un mélange eau-méthanol (50-50), on reflux 30 mn une solution de B. E. B. et d'un grand excès de cyanure de sodium. La structure allénique n'est pas conservée dans cette réaction. On obtient un diène conjugué différent de celui que donnerait la transposition 1.3 prévisible, à savoir



Le spectre de R. M. N. indique la présence probable d'un groupement vinylique. On aurait donc sans doute affaire à

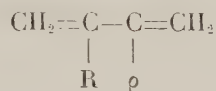


Les constantes de couplages mesurées, $J_{\text{H}_1\text{H}_2}=17,5$ Hz et $J_{\text{H}_1\text{H}_3}=11$ Hz, sont en assez bon accord avec les valeurs déjà publiées pour de tels composés. L'étude du mécanisme de formation de ce produit est en cours ⁽⁶⁾.

La plupart des réactions décrites se font avec des rendements satisfaisants (50 à 80 %). Dans certains cas, ces rendements peuvent certainement être améliorés. En revanche, les amines (I) et (II), le sel d'ammonium quaternaire (VII) et l'ester cyané (XIV) se forment avec de mauvais rendements. Pour les amines, l'instabilité des produits finaux s'ajoute à des réactions parasites. Pour le sel (VII), sa grande solubilité dans l'eau

et son extrême hygroscopicité entraînent des pertes importantes lors des traitements. Enfin, pour l'ester β -cyané (XIV), on obtient, outre le produit désiré, de forts pourcentages d'un composé peu volatil, qui possède également un enchaînement allénique, et semble provenir d'une réaction secondaire du CH actif.

Avec la seule exception du nitrile (XV), toutes les réactions se font avec rétention de la structure allénique. Les spectres confirment l'absence, ou la présence en quantités très minimes, des isomères diéniques conjugués de formule générale



(*) Séance du 29 mai 1967.

(¹) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(²) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(³) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1705.

(⁴) S. A. VARTANIAN et SH. O. BADANIAN, *Izvest. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 12, 1959, p. 37; S. A. VARTANIAN et A. O. TOSUNIAN, *Izvest. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 16, 1963, p. 499; S. A. VARTANIAN, SH. O. BADANIAN et R. G. AGABABIAN, *Izvest. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 17, 1964, p. 407; S. A. VARTANIAN, A. O. TOSUNIAN, L. G. MESROPIAN et L. M. KOSTOCHKA, *Arm. Khim. Zhurnal*, 19, 1966, p. 520.

(⁵) M. BERTRAND et M. SANTELLI, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1601.

(⁶) Tous les spectres de R.M.N. sont dus à l'obligeance de M^{me} N. Lumbroso-Bader et de M. J. J. Basselier et M^{mes} L. Lacombe et S. Combrisson

(Laboratoire de Chimie physique
de l'École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)

Sur une transposition anormale d'un bromure α -allénique en présence de cyanure de sodium,

par Suzanne COMBRISSEON * et Élie MICHEL **.

(École de physique et chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)

(* Laboratoire de chimie organique.)

(** Laboratoire de chimie physique.)

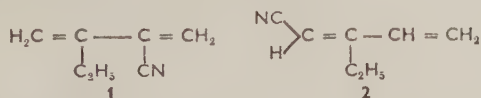
(Manuscrit reçu le 2.10.67.)

L'action du cyanure de sodium sur le bromo-1-éthyl-2-butadiène-2,3 conduit à un diène conjugué qui ne résulte pas de la transposition normalement attendue, mais vraisemblablement d'une prototropie 1-3. Une réaction de Diels-Alder, associée à l'examen en RMN, a permis d'établir la structure.

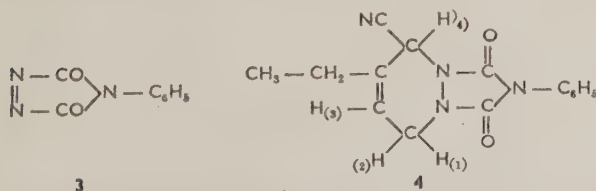
Dans une précédente publication (1) nous avons décrit l'obtention d'un nitrile diénique conjugué par action sur le bromo-1-éthyl-2-butadiène-2,3 d'une solution hydro-méthanolique de cyanure de sodium.

Le spectre de résonance magnétique protonique (R.M.P.) de ce produit confirme sa structure diénique conjuguée mais présente dans la région des protons éthyléniques une structure fine correspondant à un enchaînement ---C=CH_2 (2). Ceci exclut la structure 1 résultant d'une

transposition 1,3 du substituant, que l'on attendait normalement. On relève en outre dans le spectre un pic mal résolu vers $\delta = 5,37$ ppm que l'on peut attribuer à un proton éthylénique faiblement couplé.



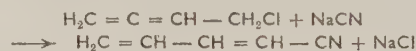
Ces résultats nous conduisent à proposer une structure telle que 2. Pour la confirmer, nous avons préparé un dérivé du composé 2 par addition selon Diels-Alder de la phényl-4-triazoline 1,2,4-dione-3,5 3 (*). Ce diénophile présente un grand intérêt (3, 4) : d'une part il est extrêmement réactif et permet d'opérer à la température ambiante ce qui évite les polymérisations et isomérisations qui accompagnent la réaction de 2 avec les diénophiles classiques; d'autre part il n'introduit pas de protons gênants pour une étude ultérieure par RMP de l'adduct obtenu. Cette étude effectuée sur un appareil Varian II — A 100 avec utilisation des techniques de double irradiation confirme sans ambiguïté la structure 4.



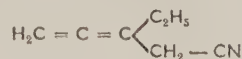
(*) Qui nous a été procuré par M. D. LEBAILLY que nous remercions vivement.

Le nitrile de départ est donc le cyano-1-éthyl-2-butadiène-1,3 2. Il est à remarquer que la synthèse de ce nitrile n'est pas univoque et qu'un isomère est présent, en quantité trop faible pour pouvoir être caractérisé.

Sur le point de terminer ce travail nous avons eu la surprise de trouver décrit depuis environ trente ans par D. COFFMAN (5) et par W. CAROTHERS et ses collaborateurs (6) la préparation du cyano-1-butadiène-1,3 par réaction entre le chloro-4-butadiène-1,2 et le cyanure de sodium.



COFFMAN suppose (5) que la réaction entre le composé allénique et le cyanure de sodium conduit d'abord au produit normal, ici



qui se transposerait ensuite en 2.

La transposition ordinairement rencontrée dans cette série est une transposition 1-3 du groupement fonctionnel qui fournit 1. La formation de 2 ne peut apparemment s'expliquer que par une prototropie. Si les prototropies sont bien connues dans les séries acétyléniques et alléniques, et depuis longtemps (7, 8, 9, 10) elles se produisent en général sous l'action d'agents alcalins très énergiques et très concentrés (potasse alcoolique, tertioalcooates de potassium). Nous n'avons pas observé de transposition analogue dans les réactions entre bromure allénique et amines aliphatiques primaires ou secondaires (1) bien que le milieu soit alors assez fortement alcalin. Peut-être faut-il supposer, pour la réaction en question, que le caractère accepteur d'électrons du groupe ---CN favorise la migration d'un hydrogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Adduct cyanoéthylbutadiène-phényl-4-triazoline-1,2,4-dione-3,5.

0,139 g de phényl-4-triazoline-1,2,4-dione-3,5 sont mélangés à la température ambiante avec 0,0844 g de cyanoéthylbutadiène-

4 ml de chloroforme sont ajoutés. Après 10 h environ le chloroforme est évaporé et le résidu recristallisé dans 15 ml de méthanol.

$F_{\text{Maquenne}} = 174-176^\circ$.

Étude en RMP.

Le spectre de RMP du cyanoéthylbutadiène **2** a été enregistré sur un appareil Varian A-60.

Le spectre de l'adduct et l'étude en double résonance ont été faits à 100 MHz sur un appareil Varian II-A 100 (*).

TABLEAU I

Spectre du cyanoéthylbutadiène.

Allure du pic	δ	Attribution
Un multiplet (1 H)	2,20 à 6,72 ppm	groupement —C=CH ₂
Un massif complexe (2 H)	5,85 et 5,50 ppm	
Un pic faiblement couplé	5,37 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NC} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \end{array}$

Quelques constantes de couplage.

$J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 17 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 5 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 2 \text{ Hz}$

H_4 n'est que faiblement couplé avec les autres hydrogènes de la molécule.

(*) Mis à notre disposition par le laboratoire de Chimie organique des hormones du Collège de France que nous remercions.

TABLEAU II

Spectre de l'adduct cyanoéthylbutadiène
et phényl-4-triazoline-1,2,4-dione-3,5.

Allure du pic		Attribution
Spectre AB dont chaque raie est un multiplet	4,20 ppm	CH ₂ appartenant au cycle
Un pic large	5,1 ppm	[>CH ₁ H ₂]
Un multiplet	5,83 ppm	1 H H ₄ 1 H H ₃

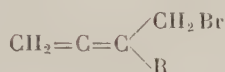
BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1967, **264**, 1871.
- (2) J. W. EMSLEY, J. FEENEY and L. H. SUTCLIFFE, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. II, 710 à 722, Pergamon Press, London, 1966.
- (3) R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et J. D. R. STEVENS, *Tetrahedron Letters*, 1962, **14**, 615; — R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et J. D. T. STEVENS, *J. chem. Soc.*, 1967, **19 C**, 1905.
- (4) J. SAUER et B. SCHRODER, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 678.
- (5) D. D. COFFMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 1981.
- (6) Du Pont de Nemours et Co. US 2136177, 1938.
- (7) A. FAVORSKI, *J. prakt. Chem.*, 1888, **37**, 382.
- (8) W. SMADJA, *Ann. Chim.*, 1965, **10**, 105.
- (9) M. L. FARMER, W. E. BILLUPS, R. B. GREENLEE et A. N. KURTZ, *J. org. Chem.*, 1966, **31**, 2885.
- (10) M. JULIA et M. BAILLARGE, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 4313.

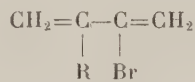
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactions d'organomagnésiens α -alléniques*. Note (*) de M^{me} SUZANNE COMBRISSE, MM. ELIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWSKY, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 et le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 peuvent tous deux donner naissance à un organomagnésien. Par réaction sur l'acétaldéhyde, ces magnésiens conduisent à un mélange d'alcools α -allénique et diénique conjugué. Ces résultats remettent en question certaines hypothèses sur la structure de tels magnésiens.

La formation et les réactions des organomagnésiens de bromures α -alléniques (I) ou de leurs isomères diéniques conjugués (II) :



(I)



(II)

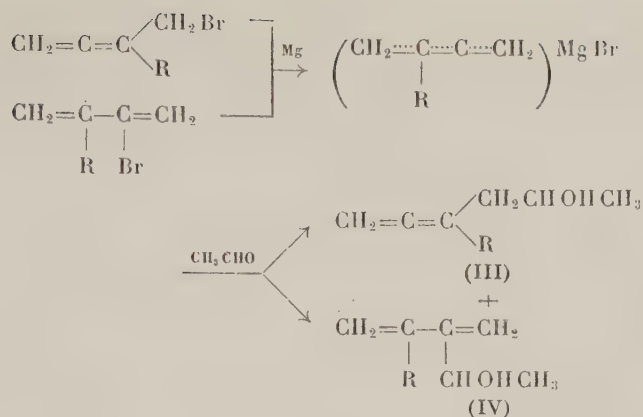
ont fait l'objet de publications qui ne sont pas en accord total [(¹), (²), (³)].

On trouve indiqué, en particulier, que les bromures (I) ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5), en présence de magnésium dans l'éther, conduisent toujours et uniquement à des produits de duplication (¹). Selon un autre auteur, ces bromures, dans l'éther ou le THF, ne réagiraient pas sur le magnésium, sinon sous irradiation par une lampe à incandescence [(²), (³)]. Les réactions observées dans certains cas seraient toujours dues à la présence du diène conjugué (II), contaminant usuel du bromure (I).

Il faut remarquer à ce sujet que l'inertie d'un brome α -insaturé est, à première vue, surprenante. On attendrait plutôt, pour de tels composés, un comportement voisin de celui d'un bromure d'allyle ou de propargyle.

Que ces magnésiens soient formés à partir des bromures (I) ou (II), ils auraient une structure diénique conjuguée [(²), (³)]. Ceci confirmerait les travaux antérieurs de Prévost et coll. [(¹), (³)] sur la structure des magnésiens de dérivés propargyliques. Ainsi, un bromure de propargyle fournit un magnésien de structure allénique, dont la réaction sur un composé carbonylé mène, par retournement de structure, à un alcool propargylique. Par analogie, les bromures (I) et (II) devraient former un même magnésien, diénique conjugué [(²), (³)], dont la réaction donnerait naissance à un alcool allénique (III). Traynard (¹) note cependant la présence, à côté de l'alcool (III) ($\text{R} = \text{CH}_3$), d'un composé diénique conjugué, et suppose qu'il pourrait s'agir de l'alcool isomère (IV).

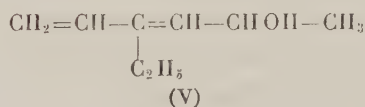
Nous avons, pour notre part, constaté que les bromures (I) ne réagissent pas sur le magnésium dans l'éther. En revanche, cette réaction a lieu aisément en présence de traces de chlorure mercurique ou de dibromo-1.2



éthane, phénomène analogue à celui qu'on observe avec le bromure de propargyle. Nous avons vérifié que le chlorure mercurique, dans l'éther au reflux, isomérisait peu à peu les bromures (I) en bromures (II). Mais cette isomérisation est lente et ne peut rendre compte de la formation du magnésien, qui est rapide. De plus, nous avons également vérifié que le bromure conjugué (II) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) ne réagit pas sur le magnésium dans l'éther, même en présence de chlorure mercurique. C'est donc bien le bromure allénique, et non le diène conjugué isomère, qui conduit dans ces conditions à un organomagnésien. Aucune irradiation n'est nécessaire.

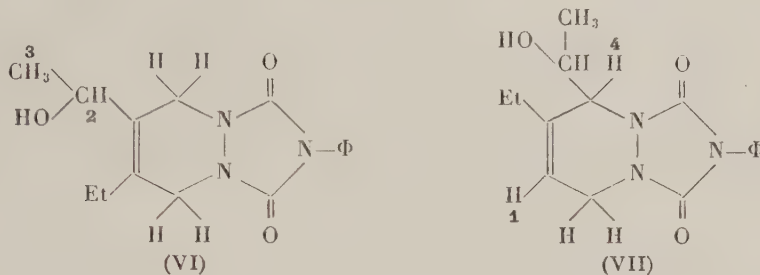
Quand on opère en solution dans le THF, le bromure allénique (I) fournit uniquement le tétraméthényl-3.4.5.6 octane, carbure de duplication déjà décrit par Traynard ⁽¹⁾ et le bromure conjugué (II) conduit bien, comme le signalent Traynard et Pasternak ^[(2), (3)], à un magnésien.

Par action de l'acétaldéhyde sur l'organomagnésien, on obtient un mélange de l'alcool (III) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) et d'un alcool diénique conjugué. Ce dernier peut être, soit le diméthényl-3.4 hexanol-2 (IV), soit l'éthyl-3 hexadiène-1.3 ol-5 (V) :



qui se formerait par une prototropie de l'alcool allénique (III). Les spectres infrarouges ne permettent pas de distinguer de façon certaine l'alcool (IV) de son isomère (V). Mais ils indiquent la présence d'un enchaînement allénique dans le mélange (bandes à 1950 et 855 cm^{-1}). La chromatographie en phase gazeuse (colonnes de caoutchouc de silicones « SE 30 » ou, mieux, de succinate de diéthylène glycol) établit la présence de deux alcools seulement. La distinction entre les structures possibles (IV) et (V) a été faite à l'aide du spectre de R. M. N. de l'adduct alcool conjugué-Phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 ^[(6), (7), (8)]. En effet, ce spectre (enregistré à 100 MHz) n'est en bon accord qu'avec la formule (VI) [qui correspond

à l'adduct de l'alcool (IV)], car il montre l'absence de proton éthylénique H_1 , et la présence du signal du proton H_2 , lequel apparaît sous forme de quadruplet. Ce proton H_2 est donc couplé seulement avec un méthyle.



Les deux alcools obtenus sont donc (III) et (IV), et sont, par conséquent, les produits primaires de la réaction. La chromatographie en phase gazeuse, recoupée par l'intégration des spectres de R. M. N. des mélanges d'alcools, permet leur dosage dans ces mélanges. On constate ainsi que les proportions varient selon que la matière première est le bromure (I) ou le bromure (II) isomère. A partir du bromure allénique, dans l'éther, on obtient un mélange renfermant 60 % d'alcool allénique et 40 % d'alcool diénique conjugué. A partir du bromure diénique conjugué, dans le THF, le mélange formé contient 90 % d'alcool allénique.

Identification des produits :

Bromométhyl-3 pentadiène-1.2 [(¹), (⁶)] : $\bar{E}_{16}$ 38-40°C; $n_D^{25,0}$ 1,5058.

Bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 : $\bar{E}_{22}$ 44-45°C; $n_D^{25,0}$ 1,4978.

Bandes infrarouges à 1582, 904 et 882 cm^{-1} .

Tétraméthényl-3.4.5.6 octane (¹) : $\bar{E}_{20}$ 80-82°C; $n_D^{25,0}$ 1,4848; d_4^{25} 0,834.

Adduct Diméthényl-hexanol-Phényl-triazoline dione, F 112-114°C (fusion pâteuse).

Cet adduct a été isolé par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (fixation en solution benzénique, développement par un mélange benzène-éthanol 80/20).

On voit donc que le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 forme sans difficulté un organomagnésien, dans des conditions voisines de celles que l'on applique au bromure de propargyle. Dans ces mêmes conditions, en solution étherée, le brome vinylique du bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 ne réagit pas sur le magnésium. Les divers bromures alléniques que nous avons décrits antérieurement [(⁶), (¹⁰)] doivent conduire à des résultats analogues à ceux observés avec le bromométhyl-3 pentadiène-1.2.

Par ailleurs, nous reviendrons, dans une publication ultérieure, sur la structure et le comportement des organométalliques de cette série, en fonction du métal, du solvant de réaction et de l'agent de solvation utilisés. Notons, dès maintenant, que l'obtention d'un mélange d'alcools contredit l'hypothèse d'un retournement total de structure lors de la réaction de l'organomagnésien.

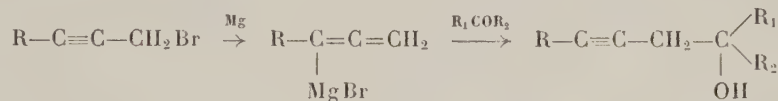
- (*) Séance du 15 juillet 1968.
(¹) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.
(²) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1750.
(³) Y. PASTERNAK, *Thèse*, Marseille, 1964.
(⁴) C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.
(⁵) M. ANDRAC, F. BARDONE-GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, B. GROSS, L. MIGINIAC, P. MIGINIAC et C. PRÉVOST, *Les dérivés organo-métalliques (Colloque international du C. N. R. S., n° 120, Paris, septembre 1962, p. 43-52)*.
(⁶) R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et J. D. R. STEVENS, *Tetrahedron Letters*, 14, 1962, p. 615; R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et S. P. T. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 190, 1967, p. 1905.
(⁷) J. SAUER et B. SCHRÖDER, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 678.
(⁸) S. COMBRISSE et E. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 787.
(⁹) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.
(¹⁰) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(École Supérieure de Physique et Chimie,
Laboratoires de Chimie organique et de Chimie physique,
10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)

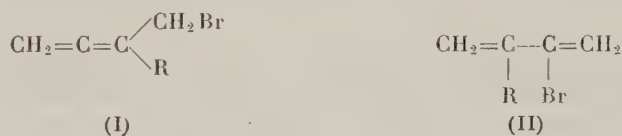
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactions de divers organométalliques alléniques*. Note (*) de MM. ÉLIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWSKY, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction sur l'acétaldéhyde, les dérivés organoaluminique, magnésien et zincique du bromométhyl-3 pentadiène-1.2 donnent tantôt un alcool allénique, tantôt un mélange d'alcools allénique et diénique conjugué. Ces résultats remettent en question certaines hypothèses admises sur la structure et le comportement des organométalliques de cette série.

Les bromures de type propargylique donnent, comme l'ont montré Prévost et coll. [(¹), (²)], des organomagnésiens qui possèdent une structure allénique. Par réaction sur un composé carbonylé, ces organomagnésiens subissent un retournement de structure et donnent naissance à des alcools acétyléniques :



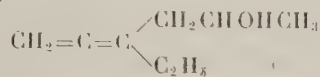
On peut penser que les bromures α -alléniques (I) forment, par analogie, des magnésiens diéniques conjugués, qui devraient réagir en conduisant à des alcools β -alléniques. Les bromures diéniques conjugués (II) devraient donner naissance au même magnésien et aux mêmes produits de réaction :



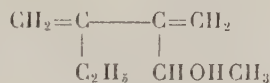
Un certain nombre de résultats décrits par Traynard (³) et Pasternak [(⁴), (⁵)] semblent confirmer cette hypothèse. Mais nous avons constaté, en prenant pour exemple le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 (I) et le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 (II) isomère, que l'organomagnésien correspondant ne conduit pas aux mêmes résultats que l'organoaluminique ou l'organozincique. De plus, on constate également une influence du solvant de réaction et de l'agent de solvation de l'organométallique.

Nous avons déjà signalé la formation de l'organomagnésien de (I) (⁶). Celle de l'organomagnésien de (II) a été décrite antérieurement par Traynard (³) et Pasternak [(⁴), (⁵)]. Ces magnésiens se forment en solution dans l'éther quand on part du bromure (I), en solution dans le THIF quand on part du bromure (II) (R = C₂H₅). Dans ce dernier solvant, le bromure (I) forme uniquement le carbure de duplication déjà mentionné par Traynard (³). Les organoaluminique et zincique sont obtenus à partir du bromure (I), dans le THF. Dans tous les cas, il est nécessaire d'amorcer la réaction par une trace de chlorure mercurique ou de dibromo-1.2 éthane.

Par action de l'acétaldéhyde sur les solutions d'organoaluminique ou d'organozincique, on obtient un alcool unique qui est l'alcool allénique (III) :



(III)



(IV)

Il n'en va pas de même avec l'organomagnésien correspondant. Préparé dans l'éther à partir de (I), il fournit un mélange des alcools allénique (III) et diénique conjugué (IV) dans les proportions 60/40. Préparé dans le THF à partir de (II), il fournit le même mélange, mais dans les proportions 90/10. Enfin, préparé dans l'éther à partir de (I), puis additionné d'une certaine quantité de THF, ce qui revient à solvater le magnésien par le THF et à garder l'éther comme solvant de réaction, il conduit encore au même mélange, mais cette fois dans les proportions 80/20.

Par hydrolyse, tous les organométalliques donnent un mélange de deux carbures, dans des proportions différentes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Organomagnésien de (I). — Préparé en solution environ 0,5 molaire dans l'éther; on amorce par une trace de chlorure mercurique ou de dibromoéthane, et, l'introduction terminée, maintient 45 mn au reflux. Pour la réaction avec l'acétaldéhyde, on refroidit à -10°C , et introduit l'acétaldéhyde refroidi en maintenant une température inférieure à -5°C .

— **Organomagnésien de (II).** — Préparé en solution environ 0,5 molaire dans le THF, amorcé par une trace de chlorure mercurique. Mêmes conditions que ci-dessus pour la condensation.

— **Autres organométalliques de (I).** — Préparés en solution environ 0,5 molaire dans le THF. Mêmes conditions que ci-dessus pour l'amorçage et la condensation.

Le zinc et l'aluminium, en grenaille fine ou tournures, sont d'abord décapés par de l'acide chlorhydrique au 1/3, puis rapidement lavés (plusieurs fois à l'eau, enfin à l'acétone) et séchés, peu avant l'emploi.

— **Identification et dosage des alcools (III) et (IV).** — Décrits en détail dans une publication antérieure^(*). Le spectre infrarouge (bandes à 1950 et 850 cm^{-1}) établit la structure allénique dans le cas des réactions aluminique et zincique; l'absence de bandes de diène conjugué et la chromatographie gazeuse confirment que le produit est alors unique.

Éthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 (III), E_{25} 77-78°C; $n_D^{25,0}$ 1,4679; d_4^{25} 0,879.

Dans le cas des mélanges, la bande de diène conjugué à 1580-1585 cm^{-1} ne permet pas d'affirmer que l'on est en présence de l'alcool (IV), ou au contraire de son isomère formé par prototropie. L'étude par R. M. N. de l'adduct entre l'alcool diénique conjugué et la phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 établit qu'il s'agit bien de l'alcool (IV), donc d'un produit primaire de la réaction^(*).

Les alcools sont dosés par chromatographie gazeuse sur colonne de succinate de diéthylène glycol. L'intégration des spectres de R. M. N. de leurs mélanges recoupe ces résultats.

On voit donc que les organomagnésiens des bromures de cette série fournissent des mélanges d'alcools, qui sont très difficiles à fractionner. En revanche, les organozincique et aluminique fournissent exclusivement l'alcool β -allénique, avec un rendement satisfaisant dans le cas de l'alu-

minique. Dans le cas du zincique, le bromure de zinc formé en cours de réaction isomérisse progressivement le bromure (I) en (II) et le rendement est médiocre.

En ce qui concerne l'interprétation des résultats, la formation du seul alcool allénique lors des réactions aluminique et zincique est en accord avec l'hypothèse d'un organométallique diénique conjugué et d'un retournement de structure lors de la réaction avec l'acétaldéhyde, ce qui aboutit à retrouver la structure allénique du bromure de départ. Mais l'obtention, lors de la réaction magnésienne, d'un mélange des alcools (III) et (IV), et les variations dans les proportions du mélange, montrent que cette hypothèse ne peut rendre compte de l'ensemble des faits. Ceux-ci indiquent bien que les résultats dépendent de la nature du métal utilisé, de celle du solvant de réaction et aussi de celle de l'agent de solvation.

Il est possible de supposer que tous les organométalliques ont une structure diénique conjuguée, et ne subiraient qu'un retournement partiel de structure lors de certaines réactions (hydrolyse dans tous les cas, action de l'acétaldéhyde dans celui du magnésien). Mais il est également possible que le magnésien évolue lentement. Cette évolution pourrait aboutir à un équilibre entre une forme allénique et une forme diénique conjuguée, ou encore être irréversible, s'il s'agit d'une transposition de type thermique, analogue à celle que nous avons signalée à plusieurs reprises pour les bromures alléniques [(⁷), (⁸)].

L'étude, actuellement en cours, de la structure et de l'évolution de ces organométalliques, n'a pas encore permis de conclure avec certitude. Mais il est certain que les résultats auxquels on aboutit dépendent à la fois de la structure du dérivé halogéné, de la nature du métal, de celles du solvant et du solvant. Il est, en outre, probable que la polarité du réactif antagoniste peut, aussi bien que celle du solvant, influencer sur la nature ou les proportions des produits finaux.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(¹) C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(²) M. ANDRAC, F. BARDONE-GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, B. GROSS, L. MIGINIAC, P. MIGINIAC et C. PRÉVOST, *Les dérivés organo-métalliques (Colloque international du C. N. R. S., n° 120, Paris, septembre 1962, p. 43-52).*

(³) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.

(⁴) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 750.

(⁵) Y. PASTERNAK, *Thèse*, Marseille, 1964.

(⁶) S. COMBRISSE, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 326.

(⁷) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

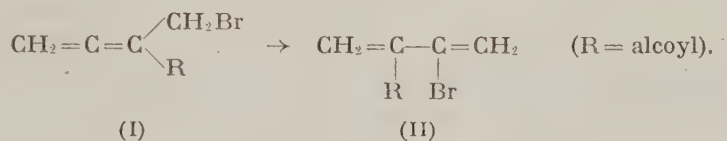
(⁸) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048 et 260, 1965, p. 1434.

(École Supérieure de Physique et Chimie,
Laboratoire de Chimie physique,
10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Existence d'une transposition thermique des bromures α -alléniques*. Note (*) de MM. ÉLIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWSKY, transmise par M. Georges Champetier.

Les bromures primaires α -alléniques subissent, sous l'action de la chaleur, une transposition 1.3 en diènes conjugués. On précise les faits qui établissent l'existence de cette transposition, récemment discutée.

Nous avons dans le passé signalé l'existence d'une transposition thermique des bromures α -alléniques (I), qui conduit aux bromo-2 diènes-1.3 (II) isomères [(¹), (²), (³)]



Ce mode de transposition, qui apparaît dans des observations faites dès 1933 par Carothers (⁴), est également évoqué ou mentionné dans des travaux de Landor (⁵) et de Dear et Gilbert (⁶). Il a cependant été mis en question dans une publication récente de S. et R. Gélín (⁷). Ces derniers décrivent des bromures α -alléniques, dont certains sont identiques à des bromures (I) que nous avons préparés par une méthode différente. Selon ces auteurs, ils seraient stables, et auraient été isolés à l'état pur par chromatographie préparative en phase gazeuse. Nous précisons ici les données qui établissent l'existence d'une transposition thermique de tels bromures.

Ces derniers, comme bien d'autres bromures insaturés, sont fragiles, et se transposent aisément en diènes (II) par un chauffage modéré en présence d'agents variés. De nombreux sels ou métaux provoquent cette transposition. Le tableau indique qualitativement les résultats observés.

En outre, l'acide bromhydrique anhydre est sans action notable sur ces composés, même à température élevée (120°C) et à des concentrations molaires de l'ordre de 1 %, ceci au contraire de ce que l'on constate avec divers bromures acétyléniques ou bromo-éynes.

Nous avons établi les faits suivants :

- la transposition n'est pas due à des traces d'impuretés étrangères;
- les impuretés normalement présentes dans les bromures alléniques (I) préparés selon notre méthode [(¹), (³)] ne sont pas responsables de la transposition;

TABLEAU.

Composé ajouté.	Effet.	Composé ajouté.	Effet.
AgCl.....	o	SnCl ₂	++
AgCN.....	o	PbCo ₃	o
Cu.....	++	FeSO ₄	+
Cu ₂ Cl ₂	++	CoCl ₂	+
Cu ₂ (CN) ₂	++	NiCl ₂	o
CuSO ₄	++	CCl ₃ COOH.....	o
MgBr ₂	o	Azo-isobutyronitrile.....	o
ZnBr ₂	++	Peroxyde de benzoyle.....	o
CdCl ₂	++	Hydroquinone.....	-
Hg.....	+	Di- <i>t</i> .butyl-2.6 <i>p</i> -crésol.....	-
HgCl ₂	++		

— un bromure (I) préparé selon la méthode utilisée par S. et R. Gélín renferme, comme nos bromures, une certaine quantité du diène conjugué (II) isomère;

— enfin la chromatographie gazeuse préparative ne conduit pas à un produit pur.

L'absence de catalyse par des traces est établie par le fait que les mesures cinétiques (dont les résultats seront publiés par ailleurs) sont reproductibles et n'indiquent pas un ordre zéro.

D'autre part, les bromures (I), obtenus par l'action d'un organomagnésien en défaut sur le dibromo-1.4 butyne-2 [(¹), (³)], renferment couramment quelques pour-cent du bromure diénique (II). Ce dernier peut former des peroxydes, dont on peut craindre qu'ils jouent un rôle dans la transposition. Or la cinétique de disparition thermique du bromure allénique est la même sur deux échantillons, dont l'un a été débarrassé de toute trace possible de peroxydes par un traitement au sulfite de sodium (⁸). Les peroxydes n'interviennent donc pas dans la transposition, ce que montre également l'effet nul, sur la vitesse, d'une addition de peroxyde de benzoyle ou d'azo-isobutyronitrile.

Le bromométhyl-3 heptadiène-1.2 serait thermiquement stable selon S. et R. Gélín. Comme eux, nous l'avons préparé à partir de l'hydroxyméthyl-3 heptadiène-1.2 [(³), (⁷)] par action du tribromure de phosphore. Le bromure obtenu est pauvre en diène conjugué (II), mais en renferme cependant de petites quantités (bandes infrarouges à 1585, 910, 890 cm⁻¹). Or le diène (II) ne peut, dans ce cas, être un produit primaire de la réaction. Sa présence, même à faible teneur, prouve directement qu'il y a eu transposition.

Cette dernière, à 120°C, en solution 0,04 M dans un solvant apolaire, se fait avec un temps de demi-réaction de l'ordre de 30 mn, dans le cas du bromométhyl-3 pentadiène-1.2. La vitesse assez élevée de la réaction rend assez illusoire les essais de séparation chromatographique, compliqués par un autre phénomène.

Ces séparations se font assez mal sur polyester de Craig (⁷), et beaucoup mieux sur succinate de diéthylène-glycol, avec lequel les pics allénique et diénique sont parfaitement distincts. Mais les produits élués renferment toujours une certaine quantité de diène (II), formé par isomérisation dans l'appareil. Dans le cas d'un chromatographe préparatif à catharomètre (⁸), la température élevée des résistances suffit à provoquer une isomérisation profonde. Dans celui d'un appareil à ionisation de flamme (⁹), où les produits élués passent avant collecte par une dérivation, et ne sont en contact qu'avec des surfaces d'acier inoxydable ou de « téflon » (« Perkin-Elmer », modèle F 21), on observe également cette isomérisation, contrôlée sur l'allénique « pur » recueilli, à la fois par spectrométrie infrarouge [bandes de (II) à 1585, 910, 890 cm^{-1}] et par chromatographie analytique [pic de diène (II) en plus du pic allénique]. L'isomérisation est due non seulement à la température, mais en outre aux sites actifs du support, dont on peut mettre le rôle en évidence par l'expérience suivante : après injection d'un échantillon de bromure (I) renfermant quelques pour-cent de diène (II), on conduit l'opération jusqu'à l'apparition du pic de (II), élué en premier, et arrête la circulation de gaz vecteur. On rétablit cette circulation après quelques minutes. On observe alors, au lieu d'un pic unique de composé allénique, l'apparition de trois pics incomplètement résolus. Les proportions de ces pics varient avec la durée de séjour sur la colonne, la teneur en allénique décroissant au fur et à mesure que le temps d'arrêt du produit est prolongé.

On peut réduire l'effet des sites actifs par silanisation. Si les techniques de silanisation usuelles (trois ou quatre injections espacées d'hexaméthyl-disilazane, HMDS) sont très peu efficaces, un traitement prolongé pendant une semaine (injections multiples de HMDS, en imposant des séjours prolongés sur la colonne par arrêt de la circulation de gaz) entraîne une amélioration notable. Avec le bromométhyl-3 pentadiène-1.2, séparé à 70°C (colonne DEGS, 20 % sur Chromosorb W, 60-80), l'isomérisation devient très faible. Mais elle est nettement plus forte à 110°C. Avec le bromométhyl-3 heptadiène-1.2, on sépare sur DEGS (à 130°C), un allénique plus riche en bromo-2 *n*-butyl-3 butadiène-1.3 que le mélange initial. Sur polyester de Craig, à 140°C, on recueille à la sortie plus de 50 % de diène (II) pour un mélange qui en contenait au plus 10 % initialement. La chromatographie préparative apparaît donc, si les produits sont peu volatils, plus comme une technique d'isomérisation que comme une méthode d'isolement de produits purs.

Il ressort de ces résultats que les bromures primaires α -alléniques subissent bien une transposition thermique, quelle que soit leur méthode de préparation. Cette transposition n'est pas sensible à la présence de peroxydes ou de générateurs de peroxydes comme l'azo-isobutyronitrile. Elle se manifeste même en l'absence de traces catalytiques, et n'est que modérément ralentie par les antioxygènes. L'addition d'acides a un effet nul ou légè-

rement inhibiteur (HBr). Enfin, la mise en évidence de diène (II) dans les produits de réaction d'un alcool allénique avec PBr_3 prouve directement cette transposition, puisque le diène (II) ne peut, alors, être un produit primaire.

(*) Séance du 4 août 1969.

(¹) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(²) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1434.

(³) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(⁴) W. H. CAROTHERS et G. BERCHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2812.

(⁵) S. R. LANDOR, A. N. PATEL et P. M. GREAVES, *J. Chem. Soc.*, 1966, C, p. 1223.

(⁶) R. E. A. DEAR et E. E. GILBERT, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 819.

(⁷) S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 250.

(⁸) R. CRIEGEE, *Methoden der Organischen Chemie*, 8, p. 63. (G. Thieme, Stuttgart, 1952).

(⁹) Mis à notre disposition par MM. Cadiot et Chodkiewicz.

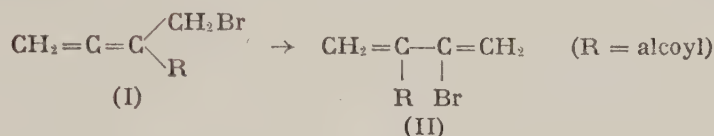
(¹⁰) Mis à notre disposition par M. Guetté.

(Laboratoire de Chimie physique,
École Supérieure de Physique et Chimie,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5^e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition thermique de bromures alléniques primaires : données cinétiques préliminaires.* Note (*) de Mme SUZANNE COMBRISSE, MM. ÉLIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWAKY, transmise par M. Georges Champetier.

La cinétique de cette transposition n'est pas d'ordre défini. Elle est ralentie par les antioxygènes, l'acide bromhydrique anhydre et le produit de transposition, fortement accélérée par les solvants très polaires comme l'HMPT. Dans certaines conditions, l'intervention d'un mécanisme radicalaire est établie.

Les bromures α -alléniques (I) se transposent par chauffage en diènes conjugués (II) [(¹), (²)]



L'étude cinétique de cette transposition se heurte à diverses difficultés expérimentales. En effet, on ne peut doser chimiquement le brome allénique, du fait que la potasse alcoolique réagit partiellement sur le brome vinylique formé par transposition. La chromatographie en phase gazeuse ne peut être utilisée à des mesures quantitatives, car la température et les sites actifs du support provoquent une isomérisation, comme nous l'avons montré antérieurement (²). Par ailleurs, la polymérisation du diène (II) complique également certaines mesures physiques. Il est cependant possible de faire des dosages reproductibles, soit par spectrométrie infrarouge (bande allénique à 1950 cm^{-1}), soit par R. M. N. Cette dernière méthode présente en outre l'avantage de doser chaque constituant et de contrôler le bilan du dosage.

La transposition étant catalysée par divers métaux et sels métalliques (²), les essais sont faits en ampoules de pyrex, scellées sous pression réduite d'azote, après introduction des échantillons au moyen de capillaires de pyrex, et scellement dans des conditions qui évitent toute pyrolyse. On opère en général sur des solutions de bromométhyl-3 pentadiène-1.2 dans l'hexachlorobutadiène (2,00 ou 0,625 g dans 10 cm^3), éventuellement en présence de bromoforme, qui sert d'étalon interne pour la R. M. N. Le solvant utilisé, nécessaire pour les mesures en R. M. N., limite évidemment le dosage infrarouge à la bande allénique.

La réaction étudiée semble être totale, au contraire de ce que l'on observe dans certaines transpositions alcalines des allènes en diènes conjugués (³). En effet, le chauffage du bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 ne fournit pas, à la sensibilité de la R. M. N., d'allénique isomère.

L'étude en R. M. N. d'échantillons de (I) après chauffage montre simultanément la disparition de l'allénique et la formation du diène conjugué.

Mais l'intégration des pics allénique + diène conjugué + polymère donne un total inférieur à 100 %, en même temps que l'on constate une augmentation du nombre des groupements méthyle présents dans le système. Ce fait doit être attribué à la formation d'une quantité notable d'oligomères ($n = 2$ ou 3) du diène (II), puisque cette formation entraîne l'apparition d'un grand nombre de méthyles terminaux. Il est compatible avec le fait que (II) polymérise, mais assez lentement pour que la plus grande partie du monomère reste dosable dans les conditions de l'expérience. On ne trouve pas traces, en R. M. N. ni en infrarouge, de la présence d'autres composés que (I), (II) ou les polymères de ce dernier.

La cinétique de la transposition (I) $\rightarrow$ (II) est sensible à la concentration initiale, la vitesse diminuant de façon sensible quand la concentration augmente. Le temps de demi-réaction est à peu près doublé quand on passe d'une concentration environ 0,04 M de (I) dans l'hexachlorobutadiène à une concentration 0,12 M. Ceci pourrait traduire une influence du diène formé, et on le vérifie par l'expérience suivante : un échantillon 0,04 M de (I) est chauffé 45 mn à 120°C. La teneur en allénique passe alors de 100 à 58. On ajoute ensuite à la solution une quantité de (I) qui rétablit la teneur initiale en allénique, et reprend le chauffage. En 45 mn, la teneur en allénique décroît seulement de 19 %, au lieu de 42 % dans la première étape de l'expérience. L'allure de la courbe de disparition est également très différente. Cette influence de la teneur en diène (II) n'explique pas à elle seule les variations observées de l'ordre en fonction du temps, car l'ordre passe d'une valeur proche de 4 en début de réaction à une valeur moyenne (mais pas constante) de l'ordre de 1,2.

En présence d'antioxygènes, la transposition est également ralentie : on trouve des ralentissements différents, mais du même ordre de grandeur, avec l'hydroquinone, le pyrocatechol et le di-tertiobutyl-2,6 para-crésol. L'acide bromhydrique anhydre [1 % dans solution 0,04 M de (I)] ralentit également la réaction. Mais, aux mêmes concentrations molaires, les acides acétique et perchlorique sont sans action, alors que l'acide trichloracétique provoque une faible accélération de la transposition. Celle-ci ne change pas de vitesse par addition d'une quantité importante de poudre de verre.

En revanche, elle est extrêmement sensible au solvant. Si l'on opère dans l'hexaméthylphosphotriamide (HIMPT), l'accélération est spectaculaire (90 % de transposition en 15 mn, dans des conditions qui donnent 30 % de transposition avec l'hexachlorobutadiène).

Un certain nombre des résultats obtenus, et le fait même que la réaction est thermique, font supposer un mécanisme radicalaire. Des essais de mise en évidence de radicaux libres ont été faits par R. P. E. (³). En opérant sur le produit pur, on ne peut mettre en évidence ces radicaux libres, même à 140°C. Ceci n'est pas surprenant, un calcul approximatif

montrant que, dans ces conditions, on ne peut attendre une concentration en radicaux supérieure à 10^{14} - $10^{12}/\text{cm}^3$, ce qui est à la limite des possibilités de détection des appareils actuels. Mais on observe cette formation de radicaux si l'on ajoute au produit chauffé une petite quantité de poudre de cuivre. On obtient alors, à 114°C , un signal très important, correspondant à des teneurs de 10^{18} à 10^{20} radicaux/ cm^3 . La présence de poudre de cuivre, outre son effet accélérateur considérable, conduit donc à une transposition radicalaire.

Il apparaît donc que la transposition thermique des bromures alléniques (I) en diènes conjugués (II) est une réaction complexe. Il est possible qu'elle se fasse par deux mécanismes concurrents, et les données actuellement disponibles ne permettent pas de préciser les contributions respectives de ces mécanismes, ni de bien séparer les facteurs qui favorisent l'un ou l'autre. Il semble cependant certain qu'un mécanisme radicalaire intervient, et devient pratiquement exclusif quand on opère en présence de cuivre divisé.

(*) Séance du 4 août 1969.

(¹) N. LUMBROSO-BADER, É. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(²) É. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 536.

(³) W. SMADJA, *Thèse*, Paris, 1965.

(⁴) Mesures faites par M. Garreau, Laboratoire de Chimie, E. N. S.

(M^{me} S. C. : Laboratoire de Chimie organique;
É. M. et C. T. : Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure de Physique et Chimie,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5^e.)

